

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L16: Entry 67 of 88

File: DWPI

Sep 12, 1984

DERWENT-ACC-NO: 1984-226579

DERWENT-WEEK: 198437

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aluminium hydroxide filler, pigment and flame retardant for plastics - esp. epoxide or unsatd. polyester resin of surface dehydrated granular hydrargillite

INVENTOR: BRAUN, D J; ROHLMANN, R

PRIORITY-DATA: 1983DE-3308023 (March 7, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> EP 118031 A	September 12, 1984	G	011	
<input type="checkbox"/> DE 3308023 A	September 13, 1984		000	
<input type="checkbox"/> DE 3308023 C	November 12, 1987		000	
<input type="checkbox"/> DE 3461195 G	December 11, 1986		000	
<input type="checkbox"/> EP 118031 B	November 5, 1986	G	000	
<input type="checkbox"/> JP 59168041 A	September 21, 1984		000	

INT-CL (IPC): C01F 7/44; C08K 3/22; C09C 1/40

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3308023A

BASIC-ABSTRACT:

Filler based on aluminium hydroxide (I) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, , $x = 1-3$), with an endothermal heat of decomposition of over 900 kJ/kg, consists of hydrargillite granules, in which the surface of the crystallites is dehydrated.

Pref. the crystallites have a refractive index of over 1.65 on the surface, which has boehmite structure; an average particle size of over 15 microns; and an intrinsic surface area (BET) of under 2 m²/g.. The filler has flame retardant properties if the proportion of chemically bound water exceeds 30%.

USE/ADVANTAGE - (I) is used as filler in plastics, esp. epoxide and unsatd. polyester resins. It has white pigment properties in addn. to imparting flame retardancy and reducing smoke generation. It can be used in large amts. without unacceptable redn. in the flexural strength of the prod., amts. of 50-70 wt.% being used for flame retardant resins.

ABSTRACTED-PUB-NO:

DE 3308023C EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Hydrargillite crystals are dewatered on their surface by either (A) a hydrothermal

treatment at 180-220 deg.C for 3-0.5 hr. followed by drying for 2 hrs. or (B) in air at 180-220 deg.C for 24-0.5 hrs. Al(OH)₃ is pref. dewatered at 180 deg.C (24 hrs) to 220 deg.C (0.5 hr.) esp. filter moist Al(OH)₃ is dried to reduce the chemically bound water content by 0.6-4.6%.

USE/ADVANTAGE - As filler, esp. for synthetic resins, to improve their flame resistance; opaque, whitish resins can be obtd. without addn. of a white pigment filler.

(2pp)

Hydrargillite crystals are dewatered on their surface by either (A) a hydrothermal treatment at 180-220 deg.C for 3-0.5 hr. followed by drying for 2 hrs. or (B) in air at 180-220 deg.C for 24-0.5 hrs. Al(OH)₃ is pref. dewatered at 180 deg.C (24 hrs) to 220 deg.C (0.5 hr.) esp. filter moist Al(OH)₃ is dried to reduce the chemically bound water content by 0.6-4.6%.

USE/ADVANTAGE - As filler, esp. for synthetic resins, to improve their flame resistance; opaque, whitish resins can be obtd. without addn. of a white pigment filler. (2pp)

EP 118031A

EP 118031B

Aluminium hydroxide filler (Al₂O₃.xH₂O, x = 1-3) with an endothermic heat of decomposition greater than 900 kJ/kg, characterised by the filler consisting of gibbsite grains with a mean grain size of more than 15 microns to 28 microns and a BET-surface of less than 2 m²/g of which the crystallites at the surface are dehydrated and contain 30-34 wt.% chemically bound water.

(5pp)

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

L3 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 102:25659 CA
 ED Entered STN: 26 Jan 1985
 TI Filler based on aluminum hydroxide and its use
 IN Braun, Dieter; Rohlmann, Reinhold
 PA Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Fed. Rep. Ger.
 SO Ger. Offen., 10 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC C09C001-40; C08K003-22
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 3308023	A1	19840913	DE 1983-3308023	19830307
	DE 3308023	C2	19871112		
	EP 118031	A1	19840912	EP 1984-101045	19840202 <--
	EP 118031	B1	19861105		
	R: AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE				
	AT 23355	E	19861115	AT 1984-101045	19840202
	JP 59168041	A2	19840921	JP 1984-41486	19840306
PRAI	DE 1983-3308023	A	19830307		
	EP 1984-101045	A	19840202		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

DE 3308023	IC	C09C001-40IC C08K003-22
------------	----	-------------------------

AB Fireproofing agents which also act as white pigments to decrease the translucency of plastics are manufactured by heating Al₂O₃.xH₂O (x = 1-3) particles of average diameter (.hivin.d) >15 μ and sp. surface (s) <2 m²/g to remove water from crystallites on their surfaces and increase the refractive index of the surface crystallites to >1.65. Thus, Al hydroxide prepared by the Bayer process, with water content 34.6%, .hivin.d 28 μ, and s 0.2 m²/g, was heated 4 h at 180° to decrease the water content to 34.0%, then mixed with an equal amount of unsatd. polyester resin. The cured resin had flexural strength 65 N/mm², whiteness 55%, and limiting O index 32.1%, vs. 16.8% without the filler.

ST aluminum hydroxide fireproofing pigment plastic; dried aluminum hydroxide fireproofer whiteness; polyester fireproofing aluminum hydroxide whiteness

IT Fireproofing agents
 (pigments, dried aluminum hydroxide, for plastics)

IT Pigments
 (fire-resistant, dried aluminum hydroxide, for plastics)

IT Polyesters, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (unsatd., fireproofing pigments for, partially dried aluminum hydroxide as)

IT 14762-49-3 21645-51-2, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (dried, fireproofing pigments, for plastics)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 118 031
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84101045.7

(51) Int. Cl.³: C 09 C 1/40

(22) Anmeldetag: 02.02.84

C 01 F 7/44, C 08 K 3/22

(30) Priorität: 07.03.83 DE 3308023

(71) Anmelder: VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 2468 Georg-von-Boeselager-Strasse 25
D-5300 Bonn 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.84 Patentblatt 84/37

(72) Erfinder: Braun, Dieter J., Dr. Dipl.-Chem.
Reichensteinstrasse 47C
D-5210 Kriegsdorf(DE)

(34) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: Rohmann, Reinhold
Brüsseler Strasse 37
D-5300 Bonn 1(DE)

(74) Vertreter: Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach 2468
D-5300 Bonn 1(DE)

(54) Füllstoff auf Basis von Aluminiumhydroxid und Verfahren zu seiner Herstellung.

(57) Füllstoff auf Basis von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$,
 $x = 1 - 3$) mit einer endothermen Zersetzungswärme > 900
KJ/kg, der aus Hydrargillitkörnern besteht, deren Krystallite
an der Oberfläche entwässert sind, und der insbesondere
weiß-pigmentierende Eigenschaften aufweist.

EP 0 118 031 A1

Füllstoff auf Basis von Aluminiumhydroxid
und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Füllstoff auf Basis von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) und Verfahren zu seiner Herstellung.

5 Es ist bekannt, Aluminiumhydroxid in Kunststoffmassen zur Verbesserung der Flammwidrigkeit und Verringerung der Rauchgasbildung einzusetzen (DE-OS 28 53 827 und DE-OS 30 26 709). Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß Aluminiumhydroxid chemisch gebundenes Wasser enthält, welches im Falle des

10 Brandes bei höheren Temperaturen freigesetzt wird.

Als Kunststoffe werden häufig ungesättigte Polyesterharze, ABS, Acrylate, Epoxidharze, Phenolharze, Polycarbonate, Polystyrol u. a. eingesetzt. Diese Kunststoffe sind von Natur aus farblos und z. T. durchsichtig (transluzent).
15 Aluminiumhydroxid weist mit $n_D = 1,58$ annähernd den Brechungsindex dieser Kunststoffe auf. Daher bleibt bei der Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Füllstoff die Transluzenz erhalten. Zur Herstellung deckend weißer, flammhemmender Kunststoffe ist es erforderlich, zusätzlich zu Aluminiumhydroxid pigmentierende Zusätze wie z. B. Kalziumcarbonat zu verwenden.
20

25 Die Menge an flammhemmenden und pigmentierenden Zusätzen können daher bei den verschiedenen Kunststoffmassen bis zu 80 Gew.-% betragen. An die Zuschlagstoffe werden folgende Anforderungen gestellt:

1. Hoher Weißgrad (> 88%) und möglichst hohe Herabsetzung der Lichtdurchlässigkeit von Kunststoffen.
2. Hohe endotherme Zersetzungswärme, die im Bereich von 150° - 700°C mehr als 900 Kj/kg beträgt; keine Freisetzung giftiger Gase beim Brand.
3. Gute Einmischbarkeit in polymere Materialien durch niedrige BET-Oberfläche.
4. Erreichung guter Festigkeitswerte in ausgehärteten Kunststoffmatrices.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Füllstoff anzugeben, der alle genannten Eigenschaften in hohem Maße aufweist und insbesondere weißpigmentierende Eigenschaften hat. Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst.

Normalerweise wird Aluminiumhydroxid aus Natriumaluminatlauge ausgefällt, durch Trocknen von physikalisch anhaftendem Wasser befreit und als pulverförmige Substanz verkauft. In diesem Zustand weist es einen Brechungsindex von etwa $n_D = 1.58$ auf.

Häufig wird zur Verwendung in der Aluminiumelektrolyse oder in keramischen Materialien in einem Kalzinierofen auch der chemisch gebundene Wasseranteil vollständig entfernt. Dieses Produkt besteht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die wasserhaltigen Verbindungen Hydrargillit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder Böhmit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sind nicht mehr enthalten. Der Brechungsindex der wasserfreien, kalzinierten Produkte beträgt $n_D = 1.74$. In keinem Fall wird eine teilweise oberflächliche Entwässerung angestrebt oder erreicht, bei der gleichzeitig ein hoher Wassergehalt erhalten bleibt, der Brechungsindex an der Oberfläche der einzelnen Kristallite jedoch bereits deutlich über $n_D = 1.58$

angestiegen ist. Dies wird durch das erfindungsgemäße Verfahren in allen aufgeführten Beispielen erreicht ($n_D > 1.65$).

Die dort aufgeführte Entwässerung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Als vorteilhafte Durchführungsform hat sich die Entwässerung an Luft bei Temperaturen zwischen 180 und 220°C erwiesen. Bei Hydrargillitkörnern mit einer mittleren Korngröße von über 15 µm wird bei Einbettung in ein Medium mit einem Brechungsindex zwischen 1,5 und 1,65 eine Erhöhung der Remission der Normlichart C (Absolutweißgrad) um 250% gegenüber unbehandelten Aluminiumhydroxidqualitäten erreicht. Trotz hoher Füllstoffanteile bis zu 75% bleibt die Biegefestigkeit bei über 60 N/mm², so daß die üblichen Festigkeitsanforderungen der Kunststoffverarbeiter erfüllt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von acht Beispielen näher erläutert, wobei ein Beispiel mit abweichenden Kordurchmesser und vier Beispiele mit abweichender Entwässerung zum Vergleich herangezogen wurden.

- 4 -

Beispiel 1

Aluminiumhydroxid aus dem Bayer-Prozeß mit einer mittleren Korngröße von 28 μm wird für 4 Stunden auf 180°C an Luft erhitzt. Der chemisch gebundene Wassergehalt war durch die Behandlung um 0,6% erniedrigt worden. Der Ausgangswert war nach vorheriger Trocknung von physikalisch anhaftender Feuchte 34,6%, Endwert nach der Entwässerung 34,0%. Die BET-Oberfläche der Probe betrug $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Probe wurde mit einem ungesättigten Polyesterharz im Verhältnis 1:1 gemischt und ausgehärtet.

Viskosität der Mischung 1: 7,0 Pa.s

Weißgrad der ausgehärteten Mischung 1: 55%

Biegefestigkeit der ausgehärteten

Mischung 1: 65 N/mm²

Flammfestigkeit LOI nach ASTM D 2863: 32,1%

Zur Charakterisierung der Flammfestigkeit wurde der LOI (Limiting Oxygen Index) benutzt, der das Brennverhalten der Probe in einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff bestimmt. Der LOI-Wert ist dabei definiert als der %-Gehalt an Sauerstoff, der das Brennen der Probe gerade noch unterhält. Zum Vergleich beträgt der LOI des reinen Harzes 16,8%.

Beispiel 2

Das gleiche Hydroxid wie in Beispiel 1 wurde für 2 Stunden auf 220°C erhitzt. Die charakterisierenden Daten der Probe wurden in gleicher Weise bestimmt wie in Beispiel 1.

Erniedrigung des chemisch gebundenen Wassergehalts:	4%
Viskosität:	7,8 Pa.s
LOI:	31,5%
Absolutweißgrad:	70%
Biegefestigkeit:	65 N/mm ²

Beispiel 3

Aluminiumhydroxid aus dem Bayer-Prozeß mit einer Korngröße von 28 µm wurde in einem Autoklaven hydrothermal mit Wasser im Gew.-Verhältnis 1:4 bei 180°C für 3 Stunden behandelt.

Das nach dem Aufschluß erhaltene Produkt wurde bei 105°C
 5 getrocknet (2 Stunden). Die analog Beispiel 1 ermittelten charakteristischen Daten betrugen:

Erniedrigung des chemisch gebundenen

	Wasseranteils:	4%
--	----------------	----

10	Viskosität:	7,6 Pa.s
	LOI:	31,0%
	Absolutweißgrad der Harz-Hydroxid-	
	Mischung:	71%
	BET-Oberfläche:	0,3 m ² /g

15

Beispiel 4

Aluminiumhydroxid aus dem Bayer-Prozeß mit einer mittleren Korngröße von 9 µm wurde analog Beispiel 2 behandelt (an Luft erhitzt für 2 h bei 180°C). Das Hydroxid wurde im Verhältnis
 20 1 : 1 mit dem ungesättigten Polyesterharz gemäß Beispiel 1 vermischt. Es ergaben sich folgende Werte:

Erniedrigung des chemisch gebundenen

	Wassergehalts:	0,6%
--	----------------	------

25	Viskosität:	17,5 Pa.s
	LOI:	31,5%
	Absolutweißgrad:	63%
	BET-Oberfläche:	2,9 m ² /g
	Biegefestigkeit:	65 N/mm ²

30

Ein Vergleich der Mischungen 1 und 4 zeigt, daß Materialen geringerer Korngröße bei gleichen Erniedrigungen des Glühverlustes geringere pigmentierende Eigenschaften aufweisen als gröbere Materialien.

Dieses Beispiel 4 zeigt, daß bei Verwendung von Materialien mit geringem mittleren Korndurchmesser ($9\mu\text{m}$) ein schlechterer Absolutweißgrad erreicht wird, als bei gleichem Probenmaterial von $28\mu\text{m}$ Korndurchmesser.

5 Ergänzende Versuche haben gezeigt, daß eine kritische Abnahme des Weißgrades bei weniger als $15\mu\text{m}$ eintritt.

Vergleichsbeispiele 1-4

Zum Vergleich der Eigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten Aluminiumhydroxids mit üblicherweise eingesetzten Aluminiumhydroxidqualitäten wurden ein handelsübliches, bezüglich der Viskosität besonders günstiges Aluminiumhydroxid ($d_{50} : 28\mu\text{m}$) sowie ein handelsübliches gemahlenes Hydroxid ($d_{50} : 15\mu\text{m}$) in unbehandelter sowie in zu stark entwässerter Form in Harz eingebettet. Die Verminderung des chemisch gebundenen Restwassers betrug in diesen Proben 7%. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle angegeben. Aus einem Vergleich der Tabelle mit den Beispielen 1 und 2 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß hergestellten Hydroxide den handelsüblichen Hydroxiden in Biegefestigkeit sowie der Viskosität ebenbürtig sind. Die Viskosität des gemahlenen Hydroxids liegt sogar wesentlich höher. Auch das Brennverhalten, hier dokumentiert durch den LOI, ist nahezu gleich. Der Weißgrad der ausgehärteten Harz-Hydroxid-Mischung hat jedoch durch die erfindungsgemäß Behandlung um bis zu 250% zugenommen. Das Produkt mit einer Verminderung des Glühverlustes um 7% zeigt bereits eine deutliche Erhöhung der Viskosität und Verringerung des LOI-Index, die durch die weitgehende Herabsetzung der endothermen Zersetzungswärme auf unter 900 Kj/kg infolge übermäßiger Entwässerung verursacht wurde.

- 7 -

Eine derart weitgehende Entwässerung sollte daher in einer vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vermieden werden.

mittl. Korndurchmesser	Al(OH)_3 ungemahlen		Al(OH)_3 gemahlen	
	a 28 / um	b 28 / um	a 15 / um	b 15 / um
Entwässerung	0%	7%	0%	7%
Viskosität	7,0 Pa.s	10 Pa.s.	14,5 Pa.s	17 Pa.s
LOI (limiting oxygen index)	32,1%	29,5%	33,0%	30,1%
Absolutweißgrad der Harz-Hydroxid-Mischung	29%	72%	29%	70%
Biegefestigkeit	66 N/mm ²	63 N/mm ²	55 N/mm ²	52 N/mm ²
BET-Oberfläche	0,2 m ² /g	2,6 m ² /g	1,3 m ² /g	3,5 m ² /g

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Füllstoff auf der Basis von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 1 - 3$) mit einer endothermen Zersetzungswärme $> 900 \text{ Kj/kg}$, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus Hydrargillitkörnern besteht, deren Kristallite an der Oberfläche entwässert sind.
2. Füllstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallite an der Oberfläche einen Brechungsindex von mehr als 1,65 aufweisen.
3. Füllstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße von über $15 \mu\text{m}$ und eine innere Oberfläche (BET) von weniger als $2 \text{ m}^2/\text{g}$.
4. Füllstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallite an der Oberfläche böhmische Struktur aufweisen.
5. Füllstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er bei einem chemisch gebundenen Wasseranteil von mehr als 30% flammhemmende Eigenschaften aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Füllstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß filterfeuchtes Aluminiumhydroxid so getrocknet wird, daß der chemisch gebundene Wasseranteil um 0,6 bis 4,6% reduziert wird.

7. Verwendung eines Füllstoffs auf Basis von Aluminiumhydroxid in Kunststoffen, insbesondere Epoxidharzen und ungesättigten Polyesterharzen, wobei der Füllstoff aus Hydrargillitkörnern besteht, deren Kristallite an der Oberfläche entwässert sind.
- 5
8. Füllstoff auf der Basis von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 1 - 3$) enthaltender flammhemmender Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein Epoxid und/oder 10 ungesättigtes Polyesterharz ist, in das 50 - 70 Gew.-% Hydrargillitkörner eingemischt sind, die an der Oberfläche böhmitische Struktur aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung eines Füllstoffs nach einem der 15 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwässerung des Aluminiumhydroxids an Luft erfolgt, wobei die Temperaturen zwischen 180°C (24 Std.) und 220°C (0,5 Std.) liegen.
10. 10. Verfahren zur Herstellung eines Füllstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwässerung des Aluminiumhydroxids durch hydrothermale Behandlung bei 180 - 220°C für 3 - 0,5 Stunden erfolgt.